

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____






IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

Water-soluble copper complex disazo compounds containing a chloro triazinylamino group and a group of the vinylsulfone series as fiber-reactive groups and their dyestuffs

Patent number: DE3202120
Publication date: 1983-07-28
Inventor: FASS RUDOLF (DE); HOYER ERNST DR (DE); MEININGER FRITZ DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
 - **International:** C09B62/012; C09B62/095; C09B62/503; C09B45/28; D06P1/382; D06P1/39; D06P1/10
 - **European:** C09B62/44C4K9
Application number: DE19823202120 19820123
Priority number(s): DE19823202120 19820123

Also published as:

 EP0084849 (A2)
 US4939243 (A1)
 JP58129063 (A)
 EP0084849 (A3)
 AR242237 (A1)

more >>

Abstract not available for DE3202120

Abstract of corresponding document: **US4939243**

Water-soluble copper complex disazo compounds with fiber-reactive dyestuff properties of the general formula +TR in which m and n are the number zero or 1; the group -SO₂Y is bonded in the 5-position to the benzene nucleus if n is zero, or in the 4-position if n is zero or 1; the free azo can be bonded to the 6'- or 7'-position of the central naphthalene nucleus; if m is 1, this sulfo is bonded in the 5'-position if the azo is in the 6'-position, and is bonded in the 6'-position if the azo is in the 7'-position; X is chlorine, bromine, in which R₁ represents optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms, optionally substituted aryl or hydrogen, R₂ is optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms and R₄ is hydrogen, cycloalkyl which is optionally substituted by 1 to 3 methyl, optionally substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms or optionally substituted aryl, or R₃ and R₄, as alkylene radicals with 1 to 4 carbon atoms together with the nitrogen atom and optionally an oxygen, sulfur or nitrogen atom as a further hetero-atom, form a heterocyclic six-membered radical; Y is vinyl or of the formula -CH₂-CH₂-R in which R is a radical which can be eliminated under alkaline conditions; and M is hydrogen or the equivalent of a metal.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3202120 A1

⑳ Aktenzeichen: P 32 02 120.8
㉔ Anmeldetag: 23. 1. 82
㉕ Offenlegungstag: 28. 7. 83

⑤ Int. Cl. 3:
C 09 B 62/012

C 09 B 62/095
C 09 B 62/503
C 09 B 45/28
D 06 P 1/382
D 06 P 1/39
D 06 P 1/10

DE 3202120 A1

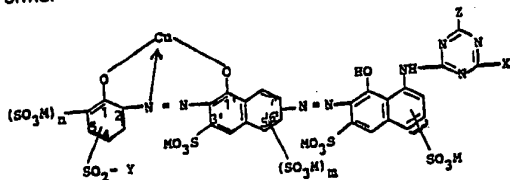
㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Meininger, Fritz, Dr.; Hoyer, Ernst, Dr., 6230
Frankfurt, DE; Fass, Rudolf, 6233 Kelkheim, DE

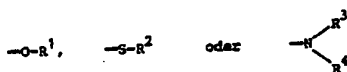
Behördeneigenthum

⑤4 »Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe«

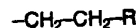
Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen mit
faserreaktiven Farbstoffeigenschaften der allgemeinen
Formel



In welcher bedeuten: m und n ist jedes die Zahl Null oder 1; die
Gruppe $-SO_2-Y$ steht in 5-Stellung an den Benzolkern gebun-
den, wenn n gleich Null ist, oder in 4-Stellung, wenn n gleich
Null oder 1 ist, die freistehende Azogruppe kann an den
mittelständigen Naphthalinkern in 6'- oder 7'-Stellung gebun-
den sein; sofern m gleich 1 ist, ist diese Sulfogruppe in 5'-
Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 6'-Stellung steht,
und ist in 6'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 7'-
Stellung steht; X ist Chlor oder Brom oder eine Gruppe der
Formel



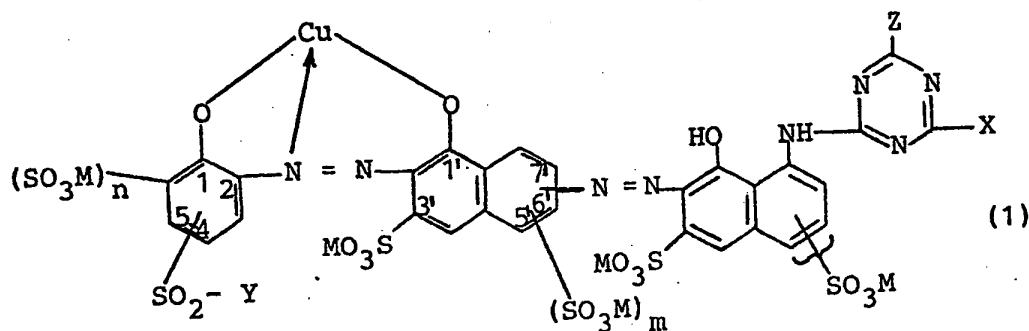
in welchen R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl von 1 bis
4 C-Atomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl oder
Wasserstoff steht, R^2 gegebenenfalls substituiertes Alkyl von
1 bis 4 C-Atomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist,
 R^3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl von 1
bis 4 C-Atomen ist, R^4 Wasserstoff oder gegebenenfalls durch
1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cycloalkyl oder gegebene-
falls substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder gegebene-
falls substituiertes Aryl ist, oder R^3 und R^4 bilden
als Alkylreste von 1 bis 4 C-Atomen zusammen mit dem
Stickstoffatom und gegebenenfalls einem Sauerstoff-, Schwefel-
oder Stickstoffatom als weiterem Heteroatom einen hetero-
cyclischen sechsgliedrigen Rest; Y ist Vinyl oder eine
Gruppe der Formel



in welcher R ein alkalisch eliminierbarer Rest ist; Z ist Chlor
oder Brom; M ist Wasserstoff oder das Äquivalent eines
Metalls. (32 02 120)

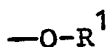
Patentansprüche:

1. Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1)

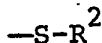


in welcher bedeuten:

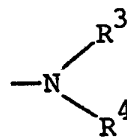
- 5 m ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle m = 0 diese Gruppe Wasserstoff ist);
- n ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle n = 0 diese Gruppe Wasserstoff ist);
- 10 die Gruppe -SO₂-Y steht in 5-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null ist, oder steht in 4-Stellung an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null oder 1 ist;
- die freistehende Azogruppe kann an den mittelständigen Naphthalinkern in 6'- oder 7'-Stellung gebunden sein;
- 15 sofern m gleich 1 ist, ist diese Sulfogruppe in 5'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 6'-Stellung steht, und ist in 6'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 7'-Stellung steht;
- 20 X ist ein Chloratom oder ein Bromatom oder eine Gruppe der Formel (2a), (2b) oder (2c)



(2a)



(2b)



(2c)

in welchen

R¹ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von

1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann,
oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest be-
deutet oder für ein Wasserstoffatom steht,
5 R^2 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von
1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann,
oder für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest
steht,

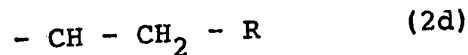
10 R^3 ein Wasserstoffatom ist oder eine geradkettige oder
verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,
die substituiert sein kann, und

15 R^4 ein Wasserstoffatom ist oder für eine Cycloalkylgrup-
pe, die durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert sein
kann, steht oder eine geradkettige oder verzweigte
Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die sub-
stituiert sein kann, oder ein gegebenenfalls substi-
tuierter Arylrest ist,

20 wobei R^3 und R^4 zueinander gleich oder voneinander ver-
schieden sein können, oder

R^3 und R^4 bilden als Alkylreste von 1 bis 4 C-Atomen
zusammen mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls
einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als
weiterem Heteroatom einen heterocyclischen 6-glied-
rigen Rest;

25 Y ist die Vinylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen
Formel (2d)



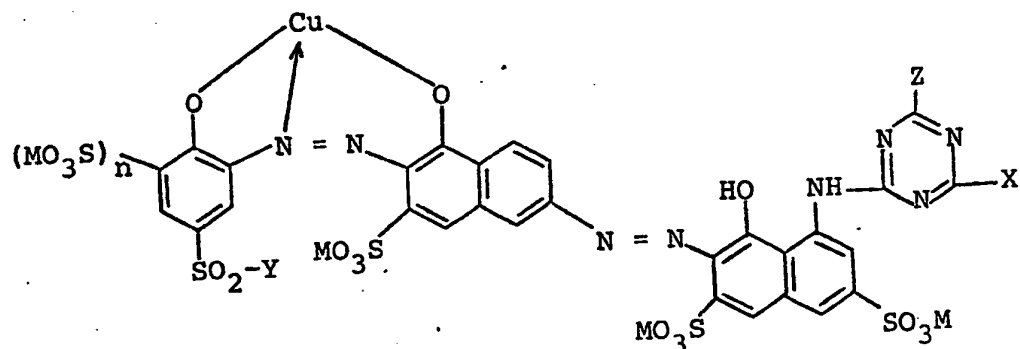
in welcher

30 R einen alkalisch eliminierbaren, anorganischen oder
organischen Rest bedeutet;

Z ist ein Chlor- oder Bromatom (wobei Z und X gleiche
oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen
können);

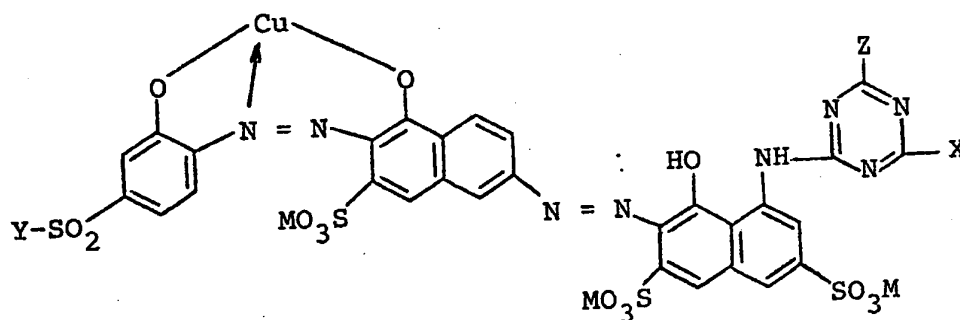
35 M ist ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines
Metalls.

2. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



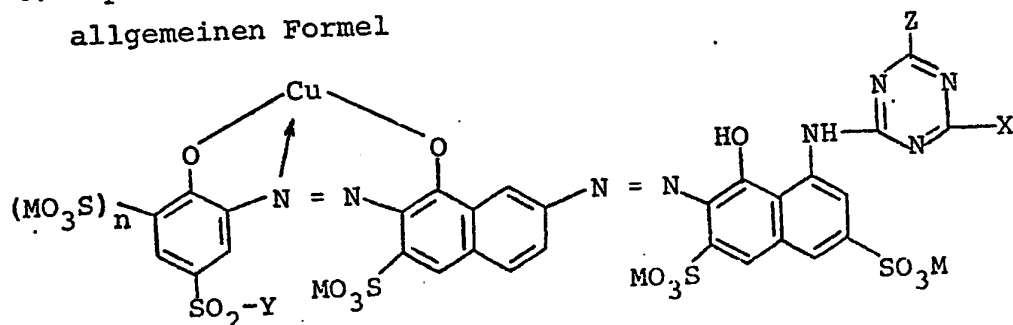
in welcher n, M, X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

3. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



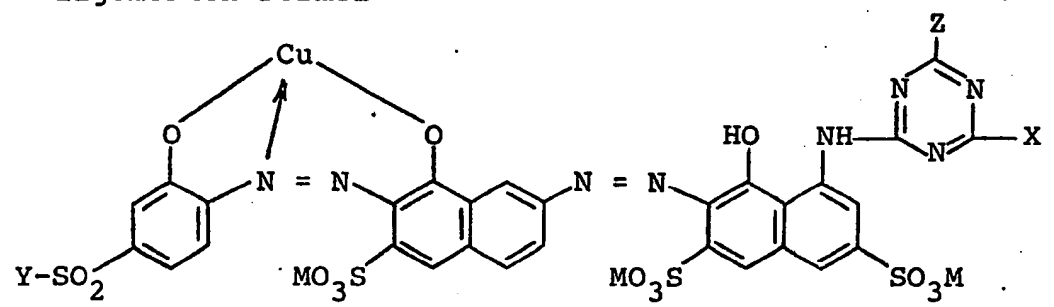
in welcher M, X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

4. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



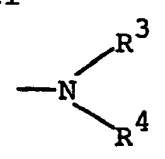
in welcher n, M, X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

5. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in welcher M, X, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

- 10 6. Kupferkomplex-Disazoverbindungen nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß X eine Gruppe der allgemeinen Formel



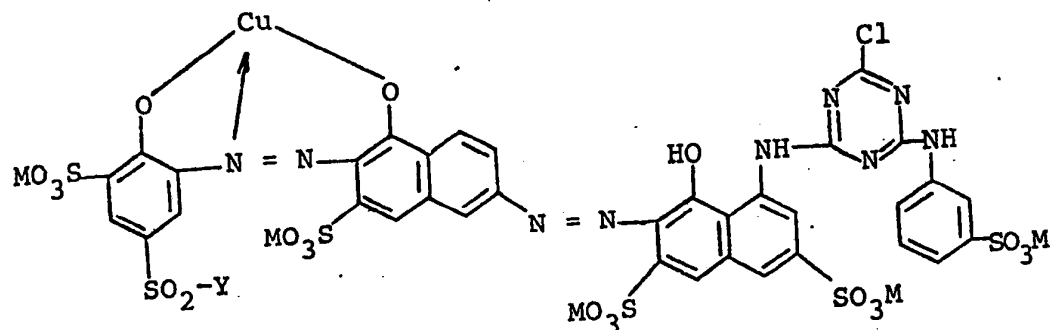
15 ist, in welcher R³ und R⁴ zueinander gleiche oder von-
einander verschiedene Bedeutungen besitzen und R³ ein
Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4
C-Atomen bedeutet, die durch einen oder zwei Substitu-
enten aus der Gruppe Acetylamo, Hydroxy, Sulfato,
20 β-Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β-Thiosulfato-
äthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo, Carb-
oxy, Phenyl, Naphthyl, durch Sulfo, Carboxy, β-Sulfato-
äthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β-Thiosulfatoäthylsulfo-
nyl, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4
C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substitu-
iertes Phenyl und durch Sulfo, Carboxy, β-Sulfatoäthyl-
sulfonyl, Vinylsulfonyl, β-Thiosulfatoäthylsulfonyl,
25 Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen,
Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes
Naphthyl substituiert sein kann, und R⁴ für ein Wasser-

- 44 -
5.

stoffatom oder eine Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe steht, die durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert sein können, oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Acetylamino, Hydroxy, Sulfato, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo, Carboxy, Phenyl, Naphthyl, durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Phenyl und durch Sulfo, Carboxy, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Naphthyl substituiert sein kann, oder ein Phenylrest oder Naphthylrest ist, die durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Sulfo, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Chlor, β -Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkanoylamino von 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und Carbalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest substituiert sein können, oder in welcher R^3 und R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholin-, Thiomorpholin-, Piperazin- oder Piperidinrest bilden.

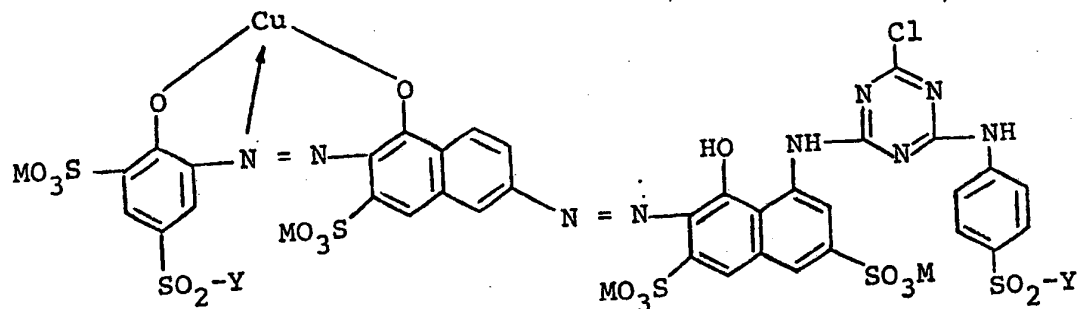
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich Chlor ist.
8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die β -Sulfatoäthyl- oder die Vinylgruppe steht.
9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß n die Zahl 1 bedeutet.

10. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in welcher Y für die β -Sulfatoäthyl- oder die Vinyl-
gruppe steht und M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung
besitzt.

11. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

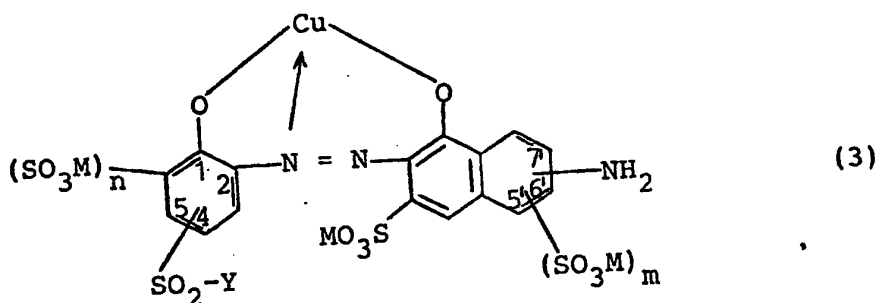


in welcher Y für die β -Sulfatoäthyl- oder die Vinyl-
gruppe steht und M die in Anspruch 1 genannte Bedeutung
besitzt.

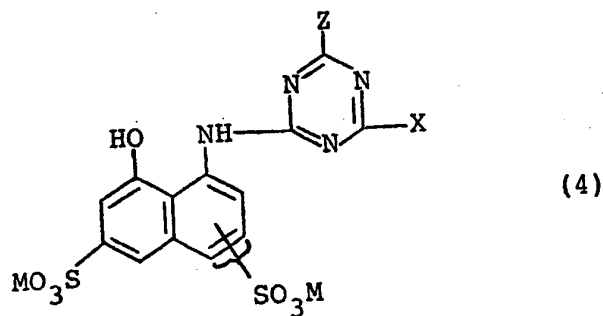
12. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß M für Natrium oder Kalium steht.

13. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten
und definierten Kupferkomplex-Disazoverbindungen der
allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Kupferkomplex-Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (3)

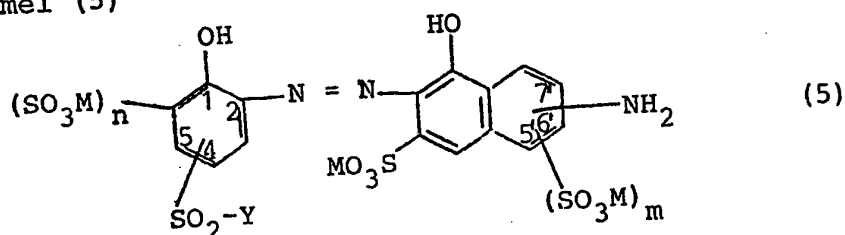


(in welcher m, n, Y und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die freistehende Aminogruppe in 6'- oder 7'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wobei im Falle, daß m gleich 1 ist, diese Sulfogruppe in 5'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 6'-Stellung steht, und die Sulfogruppe in 6'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 7'-Stellung steht) diazotiert und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)



(in welcher M, X und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen) kuppelt oder daß man

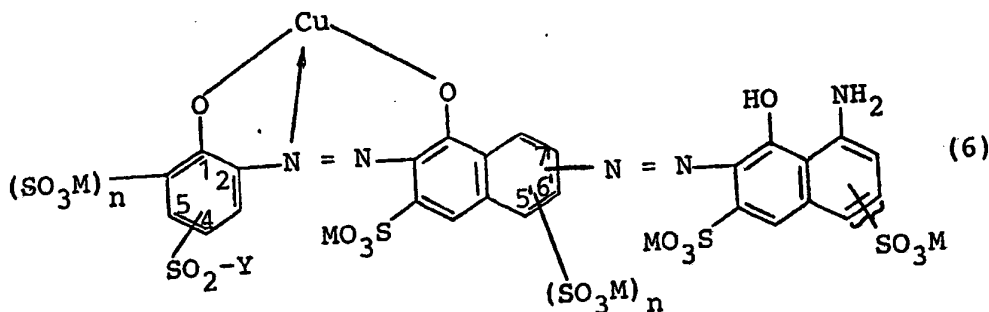
b) eine o,o'-Dihydroxy-Azoverbindung der allgemeinen Formel (5)



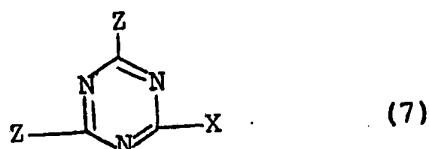
8.

(in welcher M, Y, m und n die für Formel (1) bzw. Formel (3) angegebenen Bedeutungen haben) diazotiert und mit einer Verbindung der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (4) kuppelt und diese metallfreie Disazoverbindung sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

c) eine Disazoverbindung der allgemeinen Formel (6)

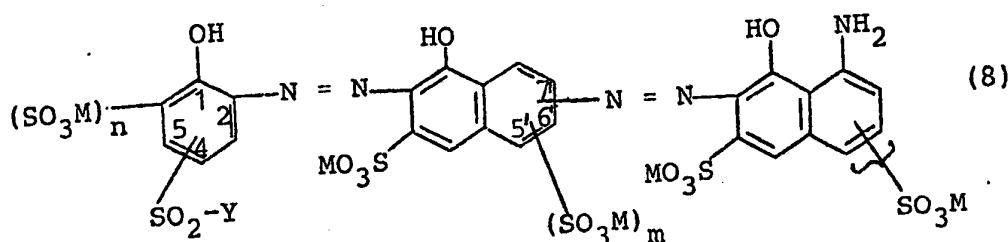


(in welcher M, Y, m und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazin-Verbindung der allgemeinen Formel (7)



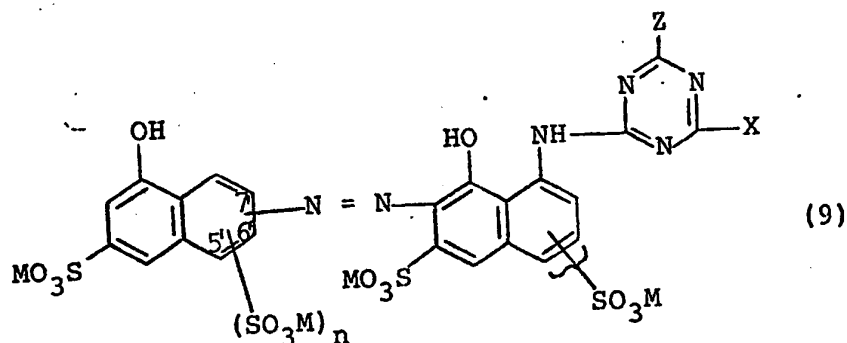
(in welcher X eine Gruppe der in Anspruch 1 genannten und definierten Formel (2a), (2b) oder (2c) ist und beide Z die gleiche, in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt oder daß man

d) eine metallfreie Disazoverbindung der allgemeinen Formel (8)

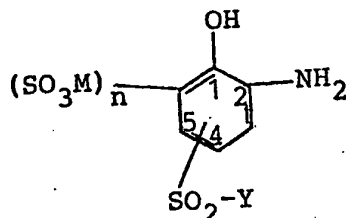


- 5 (in welcher M, Y, m und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazinverbindung der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (7) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt und sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

e) eine Azoverbindung der allgemeinen Formel (9)



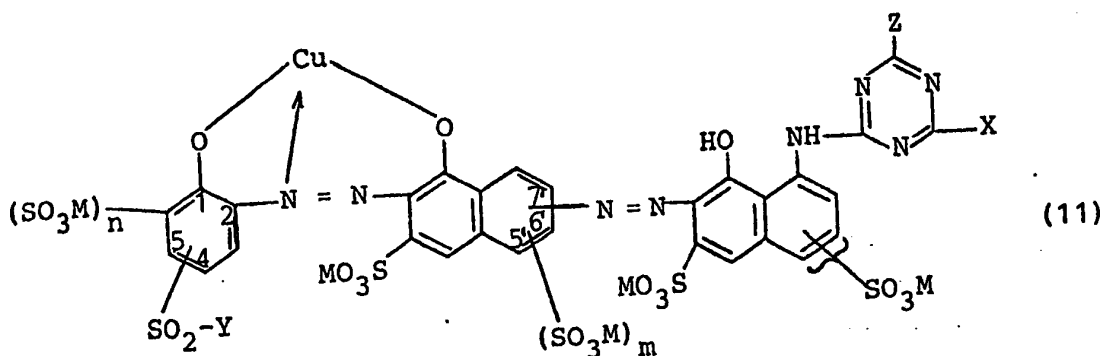
- 10 (in welcher M, m, X und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit der Diazoniumverbindung eines Aminophenols der allgemeinen Formel (10)



- 15 (in welcher Y und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die Gruppe $-SO_2-Y$ sich in 4- oder 5-Stellung befindet, falls n gleich Null ist, und sich in 4-Stellung befindet, falls n gleich 1 ist) kuppelt und die Disazoverbindung mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt, oder daß man

20

f) eine Kupferkomplex-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (11)

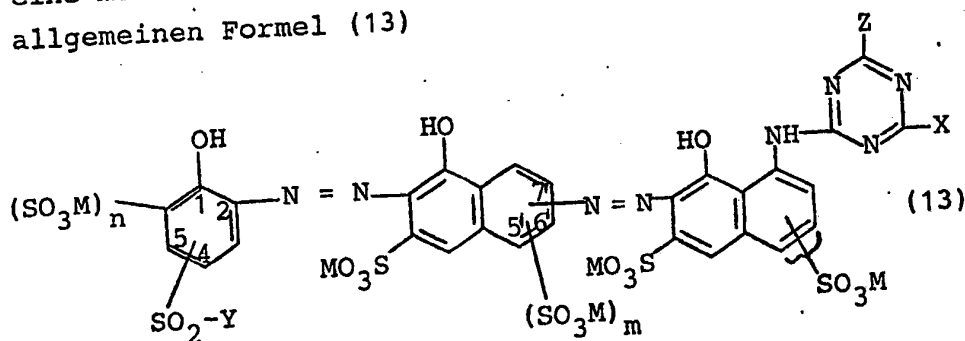


(in welcher M, m, n, Y und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und X für ein Chloratom oder ein Bromatom steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (12))



(in welcher X eine Gruppe der in Anspruch 1 genannten und definierten Formel (2a), (2b) oder (2c) ist) umgesetzt oder daß man

g) eine metallfreie o,o'-Dihydroxy-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (13)



(in welcher M, m, n, Y, X und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben) mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt.

14. Verwendung der in Anspruch 1 genannten und definierten oder der nach einem der Verfahren von Anspruch 13 hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien.

15. Verfahren zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, bei welchem man einen Farbstoff auf das Material aufbringt oder in das Material einbringt und ihn, gegebenenfalls in der Wärme und/oder in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Verbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten allgemeinen Formel (1) einsetzt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 82/F 007

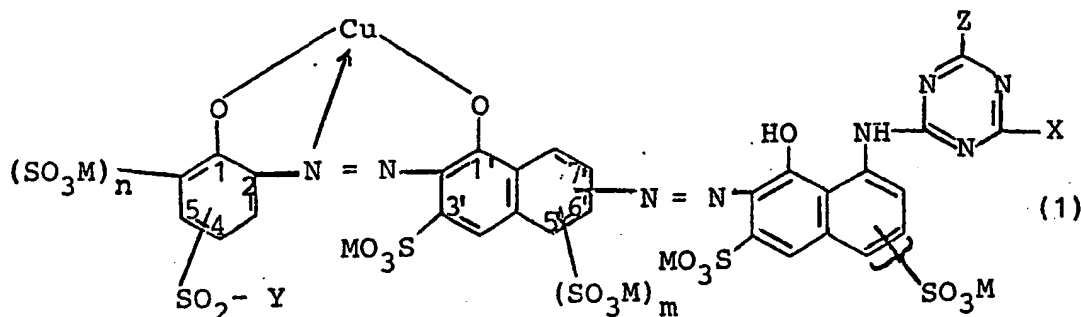
Dr.ST/sch

Wasserlösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Kupferkomplex-Disazofarbstoffe.

Aus der europäischen Offenlegungsschrift 0 040 806 sind
5 faserreaktive Kupferkomplex-Disazoverbindungen mit einer β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe und einer Sulfophenylamino-fluortriazinylamino-Gruppe bekannt.

Es wurden nunmehr neue, wertvolle und vorteilhafte wasser-
10 lösliche Kupferkomplex-Disazoverbindungen gefunden, die die allgemeine Formel (1)



besitzen. In dieser bedeuten:

m ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle $m = 0$ diese
15 Gruppe Wasserstoff ist);

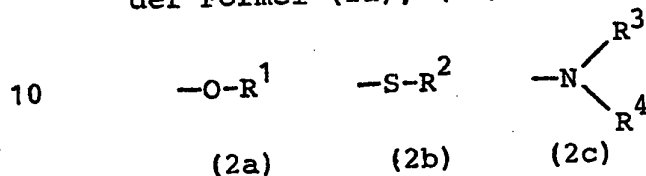
n ist die Zahl Null oder 1 (wobei im Falle $n = 0$ diese
Gruppe Wasserstoff ist);

die Gruppe $-SO_2-Y$ steht in 5-Stellung an den Benzolkern
gebunden, wenn n gleich 0 ist, oder steht in 4-Stellung
20 an den Benzolkern gebunden, wenn n gleich Null oder 1
ist;

die freistehende Azogruppe kann an den mittelständigen Naphthalinkern in 6'- oder 7'-Stellung gebunden sein; sofern m gleich 1 ist, ist diese Sulfogruppe in 5'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 6'-Stellung steht, und

5 ist in 6'-Stellung gebunden, wenn die Azogruppe in 7'-Stellung steht;

X ist ein Chloratom oder ein Bromatom oder eine Gruppe der Formel (2a), (2b) oder (2c)



in welchen

15 R^1 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest bedeutet, oder für ein Wasserstoffatom steht,

20 R^2 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 - 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest steht,

25 R^3 ein Wasserstoffatom ist oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, bevorzugt durch eine Hydroxy-, Sulfato-, Sulfo- oder Carboxygruppe oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, und

30 R^4 ein Wasserstoffatom ist oder für eine Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe, die durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiert sein kann, steht oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die substituiert sein kann, bevorzugt durch eine Hydroxy-, Sulfato-, Sulfo- oder Carboxygruppe oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, oder ein Arylrest ist, der substituiert sein kann, wobei

die Substituenten bevorzugt 1, 2 oder 3 Substituenten sind, die aus der Menge: 3 Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Alkoxygruppen von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Chloratomen, 3 Sulfogruppen, 1 Carboxygruppe und 1 Gruppe der nachstehend definierten Formel $\text{-SO}_2\text{-Y}$ ausgewählt sind,

wobei R^3 und R^4 zueinander gleich oder voneinander verschieden sein können, oder

R^3 und R^4 bilden ^{*}zusammen mit dem Stickstoffatom und gegebenenfalls einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom als weiterem Heteroatom einen heterocyclischen 6-gliedrigen Rest, wie beispielsweise den Morpholin-, den Thiomorpholin-, den Piperazin- oder den Piperidin-Rest; *) als Alkylenreste von 1 bis 4 C-Atomen

15 Y ist die Vinylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (2d)



in welcher

20 R einen alkalisch eliminierbaren, anorganischen oder organischen Rest bedeutet;

Z ist ein Chlor- oder Bromatom (wobei Z und X gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können);

25 M ist ein Wasserstoffatom oder das Äquivalent eines Metalls, vorzugsweise ^{eines} ein- oder zweiwertigen Metalls, wie Alkali- oder Erdalkalimetalls, insbesondere des Natriums, Kaliums oder Calciums.

30 Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen sind bevorzugt die Methyl- und Äthylgruppe; Alkoxygruppen von 1 bis 4 C-Atomen sind bevorzugt die Methoxy- und Äthoxygruppen.

Substituierte Alkylgruppen sind beispielsweise Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen, die durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Acetylamino, Hydroxy, Sulfato,

35

- 8-Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, 8-Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo, Carboxy, Phenyl, Naphthyl, durch Sulfo, Carboxy, 8-Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, 8-Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Phenyl und durch Sulfo, Carboxy, 8-Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, 8-Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Sulfamoyl und/oder Carbamoyl substituiertes Naphthyl substituiert sind.
- 10 Arylreste sind vorzugsweise die Phenyl- und Naphthylreste; diese können beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Sulfo, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxy, Chlor, 8-Sulfatoäthylsulfonyl, Vinylsulfonyl, 8-Thiosulfatoäthylsulfonyl, Alkanoyl-amino von 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und Carbalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest substituiert sein.
- 15

- Die alkalisch eliminierbare Gruppe R ist vorzugsweise ein
- 20 Chloratom, die Acetoxygruppe, die Phosphatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-OPO_3M_2$ mit M der oben-genannten Bedeutung), die Thiosulfatogruppe (entsprechend der allgemeinen Formel $-S-SO_3M$ mit M der obengenannten Bedeutung) und vorzugsweise die Sulfatogruppe (entsprechend
- 25 der allgemeinen Formel $-OSO_3M$ mit M der obengenannten Bedeutung).

- Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen können in Form ihrer freien Säure und bevorzugt in Form
- 30 ihrer Salze, insbesondere neutralen Salze, vorliegen; als Salze sind insbesondere die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze zu nennen, so beispielsweise die Natrium-, Kalium- und Calciumsalze. Die neuen Verbindungen finden bevorzugt in Form dieser Salze ihre Verwendung zum Färben
- 35 (im allgemeinen Sinne und einschließlich des Bedruckens verstanden) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material.

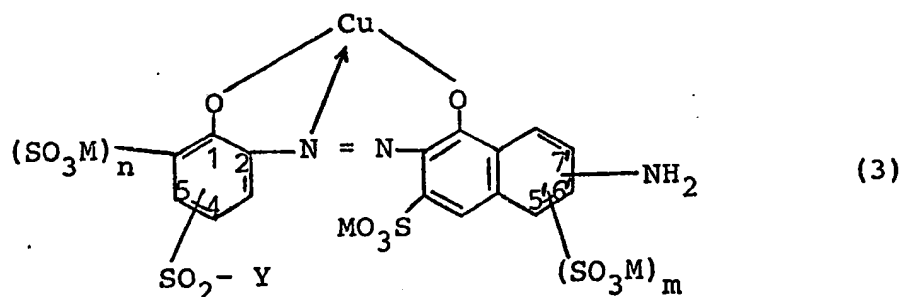
Bevorzugte Reste R^1 und R^2 sind beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, β -Hydroxyäthyl-, β -Methoxyäthyl- und β -Äthoxyäthyl-Gruppe, der Phenyl-, 4-Chlorphenyl-, 4-Methoxyphenyl- und 4-Sulfophenyl-Rest.

5

Die Aminogruppe der allgemeinen Formel (2c) ist beispielsweise die Amino-, Methylamino-, Äthylamino-, Propylamino-, Isopropylamino-, Butylamino-, β -Methoxyäthylamino-, Dimethylamino-, Diäthylamino-, N- β -Sulfoäthyl-N-methyl-amino-,
 10 β -Hydroxyäthylamino-, β -Sulfatoäthylamino-, Cyclohexylamino-, Morpholino-, Piperidino- und die Piperazino-Gruppe, vor allem jedoch Aminogruppen mit einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, wie beispielsweise die Phenylamino-, N-Methyl-N-phenyl-amino-, Toluidino-, Xylidino-,
 15 Chloranilino-, Anisidino-, Phenetidino-, Sulfoanilino-, 3-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilino-, 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilino-, Disulfo-anilino-, Sulfomethyl-anilino-, N-Sulfomethyl-anilino-, N-Methyl-sulfoanilino-, Carboxyphenylamino-, 2-Carboxy-5-sulfo-phenylamino-, 2-Carboxy-4-sulfo-phenylamino- und die Sulfonaphthylaminogruppen, wie
 20 die 4-Sulfonaphthyl-(1)-amino-, 3,6-Disulfonaphthyl-(1)-amino- und 3,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino-Gruppe.

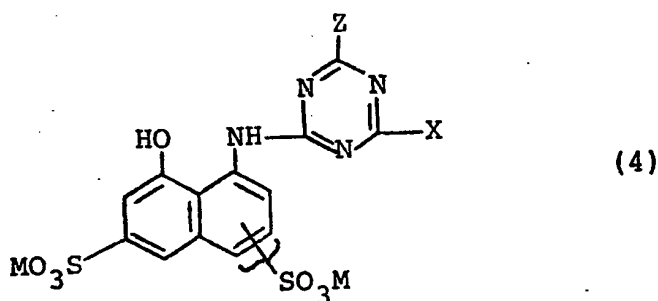
Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur
 25 Herstellung dieser erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Kupferkomplex-Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (3)



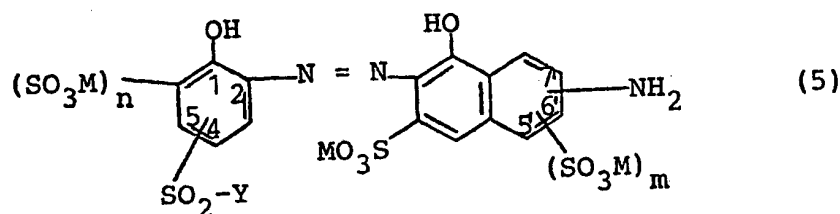
- 6/- 112,

- (in welcher m, n, Y und M die obengenannten Bedeutungen haben und die freistehende Aminogruppe in 6'- oder 7'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wobei im Falle, daß m gleich 1 ist, diese Sulfogruppe in 5'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 6'-Stellung steht, und die Sulfogruppe in 6'-Stellung an den Naphthalinkern gebunden ist, wenn die Aminogruppe in 7'-Stellung steht) diazotiert und mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (4)



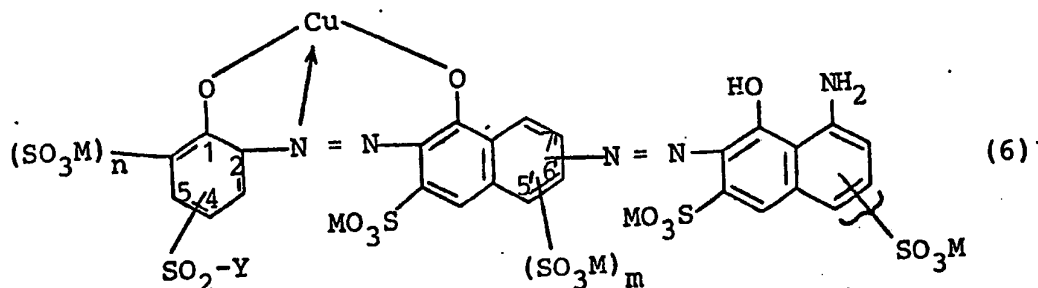
(in welcher M, X und Z die obengenannten Bedeutungen besitzen) kuppelt oder daß man

- b) eine o,o'-Dihydroxy-Azoverbindung der allgemeinen Formel (5)



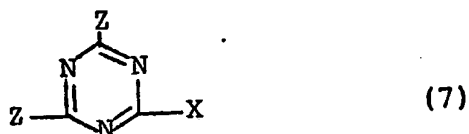
- (in welcher M, Y, m und n die für Formel (1) bzw. Formel (3) angegebenen Bedeutungen haben) diazotiert und mit einer Verbindung der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (4) kuppelt und diese metallfreie Disazoverbindung sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man
- 20

c) eine Disazoverbindung der allgemeinen Formel (6)



(in welcher M, Y, m und n die obengenannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazin-Verbindung der allgemeinen Formel (7)

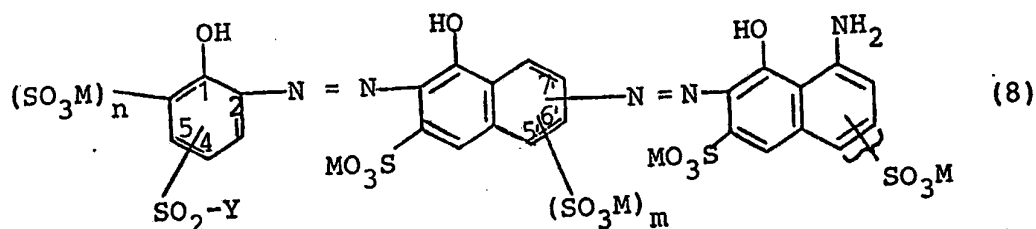
5



(in welcher X eine Gruppe der obengenannten und definierten Formel (2a), (2b) oder (2c) ist und beide Z die gleiche, obengenannte Bedeutung besitzen) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt oder daß man

10

d) eine metallfreie Disazoverbindung der allgemeinen Formel (8)



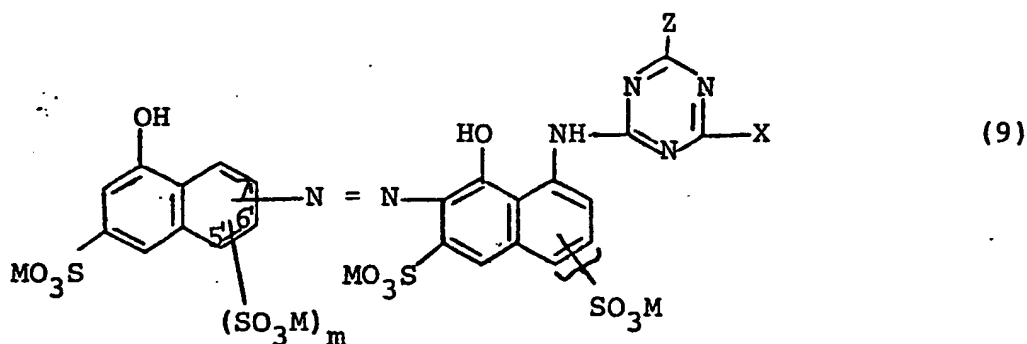
(in welcher M, Y, m und n die obengenannten Bedeutungen haben) mit einer Dihalogeno-s-triazinverbindung der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (7) oder mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid umgesetzt und sodann mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt oder daß man

15

e) eine Azoverbindung der allgemeinen Formel (9)

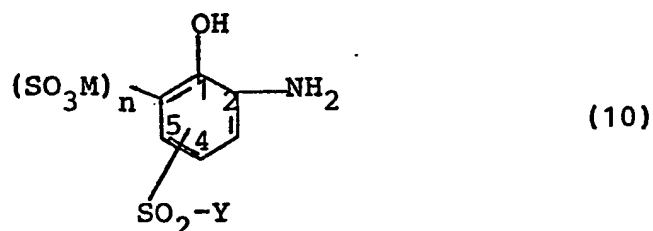
20

- 8 - 19.



(in welcher M, m, X und Z die obengenannten Bedeutungen haben) mit der Diazoniumverbindung eines Aminophenols der allgemeinen Formel (10)

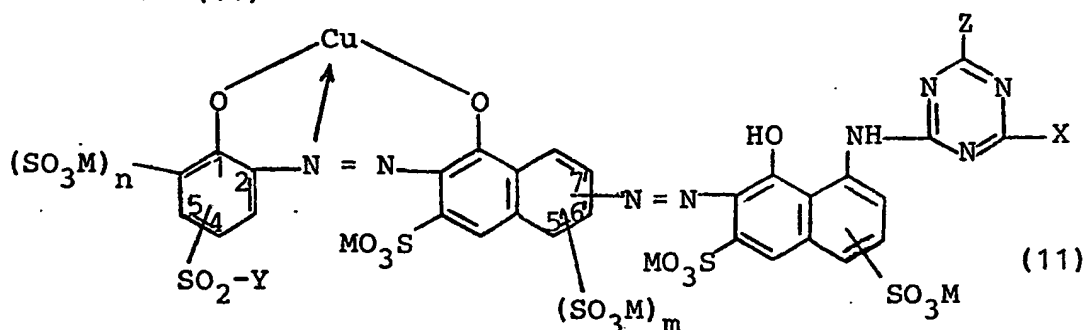
5



(in welcher Y und n die oben genannten Bedeutungen haben und die Gruppe $-SO_2-Y$ sich in 4- oder 5-Stellung befindet, falls n gleich Null ist, und sich in 4-Stellung befindet, falls n gleich 1 ist) kuppelt und die Disazoverbindung mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt, oder daß man

10

f) eine Kupferkomplex-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (11)



15

(in welcher M, m, n, Y und Z die obengenannten Bedeutungen haben und X für ein Chloratom oder ein Bromatom

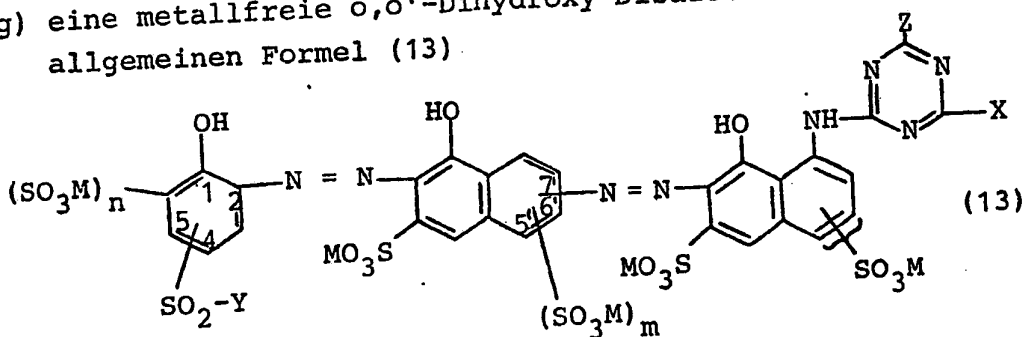
- 9 - 20

steht und diese Verbindung beispielsweise nach den oben beschriebenen erfindungsgemäßen Varianten a) bis e) oder der nachstehend beschriebenen Variante g) hergestellt werden kann) mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (12)



(in welcher X eine Gruppe der obigen Formel (2a), (2b) oder (2c) ist) umgesetzt oder daß man

10 g) eine metallfreie o,o'-Dihydroxy-Disazoverbindung der allgemeinen Formel (13)



(in welcher M, m, n, Y, X und Z die obengenannten Bedeutungen haben) mit einem kupferabgebenden Mittel behandelt.

15

Die erfindungsgemäßen Umsetzungen können bezüglich ihrer Verfahrensbedingungen analog bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden. Solche Verfahrensweisen der Diazotierung und Kupplung und der Umsetzung von Aminoverbindungen mit Halogentriazinverbindungen sind allgemein bekannt; für die letztbenannte Kondensationsreaktion sei beispielsweise insbesondere auf die Europäischen Offenlegungsschriften Nrs. 00 32 187. und 00 36 133 aufmerksam gemacht. Ebenso erfolgt die Kupferkomplexbildung der metallfreien o,o'-Dihydroxy-Azoverbindungen durch Umsetzung mit einem kupferabgebenden Mittel nach an und für sich bekannten Verfahrensweisen; diese sind beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften Nrs. 15 44 541 und 16 44 155 beschrieben.

20

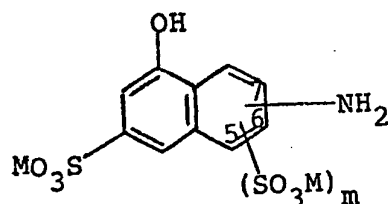
25

30

Kupferabgebende Mittel sind beispielsweise die Salze des zweiwertigen Kupfers, wie Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferacetat und Kupfercarbonat.

- 5 Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (4) können beispielsweise analog den Verfahrensweisen der deutschen Patentschrift 485 185 oder der oben beschriebenen Europäischen Offenlegungsschriften hergestellt werden. Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (6) lassen sich
- 10 beispielsweise gemäß den Verfahrensweisen der deutschen Offenlegungsschrift 1 544 541 synthetisieren. Die metallfreien Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (13) können aus den metallfreien Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (8) durch Umsetzung mit einer Dihalogeno-triazin-
- 15 Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (7) oder durch Umsetzung einer metallfreien Disazoverbindung der obigen allgemeinen Formel (8) mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid und anschließender zweiter Kondensationsreaktion mit einer Verbindung der obengenannten allgemeinen Formel (12)
- 20 hergestellt werden, oder sie sind über die erfindungsgemäße Verfahrensvariante b) erhältlich. Die als Ausgangsverbindung dienende Monoazoverbindung der allgemeinen Formel (9) kann beispielsweise durch Kupplung der Diazoniumverbindung der Aminonaphtholsulfonsäure der allgemeinen Formel (14)

25



(14)

(in welcher M und m die obengenannten Bedeutungen haben und die Stellung der Sulfogruppe und Aminogruppe wie in Formel (5) definiert ist) mit einer Verbindung der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (4) hergestellt werden.

30

Aminophenole der allgemeinen Formel (10), die als Ausgangs-
verbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kupfer-
komplex-Disazoverbindungen dienen können, sind beispiels-
weise 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 4-(β -Thio-
5 sulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 4-Vinylsulfonyl-2-
amino-phenol, 4-(β -Chloräthylsulfonyl)-2-amino-phenol,
4-(β -Phosphatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 5-(β -Sulfato-
äthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 5-Vinylsulfonyl-2-amino-
phenol, 5-(β -Thiosulfatoäthylsulfonyl)-2-amino-phenol,
10 5-(β -Chloräthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 5-(β -Phosphato-
äthylsulfonyl)-2-amino-phenol, 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-
2-amino-phenol-6-sulfonsäure, 4-(β -Thiosulfatoäthylsulfo-
nyl)-2-amino-phenol-6-sulfonsäure und 4-Vinylsulfonyl-2-
amino-phenol-6-sulfonsäure.

15 Aminonaphtholsulfonsäure-Verbindungen der allgemeinen For-
mel (14), die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der
erfindungsgemäßen Verbindungen dienen können, sind 6-Amino-
1-naphthol-3-sulfonsäure, 7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure,
20 6-Amino-1-naphthol-2,5-disulfonsäure und 7-Amino-1-naphthol-
3,6-disulfonsäure.

Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (4), die als
Ausgangsverbindungen zur Synthese der erfindungsgemäßen
25 Kupferkomplex-Disazoverbindungen dienen können, sind die
N-Acylamino-Verbindungen aus 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder
-4,6-disulfonsäure mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid
oder mit den Dihalogeno-s-triazin-Verbindungen entsprechend
der allgemeinen Formel (7), wie beispielsweise 2,4-Dichlor-
30 6-(4'-sulfoanilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(3'-sulfo-
anilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-amino-1,3,5-triazin,
2,4-Dichlor-6-methylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-
äthylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-propylamino-1,3,5-
triazin, 2,4-Dichlor-6-isopropylamino-1,3,5-triazin,
35 2,4-Dichlor-6-n-butylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6- β -
methoxyäthylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-dimethyl-

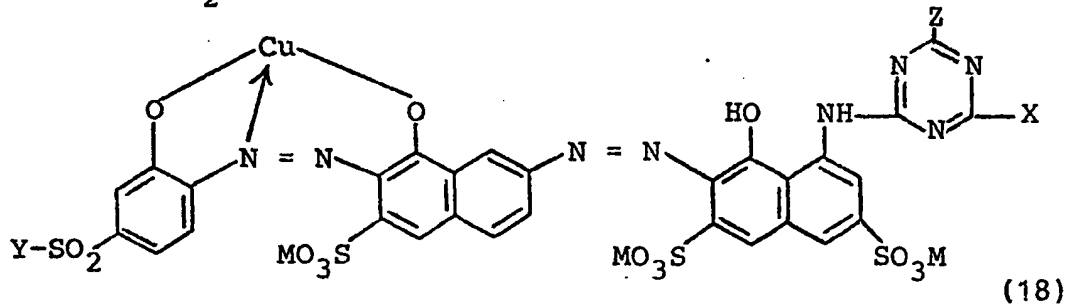
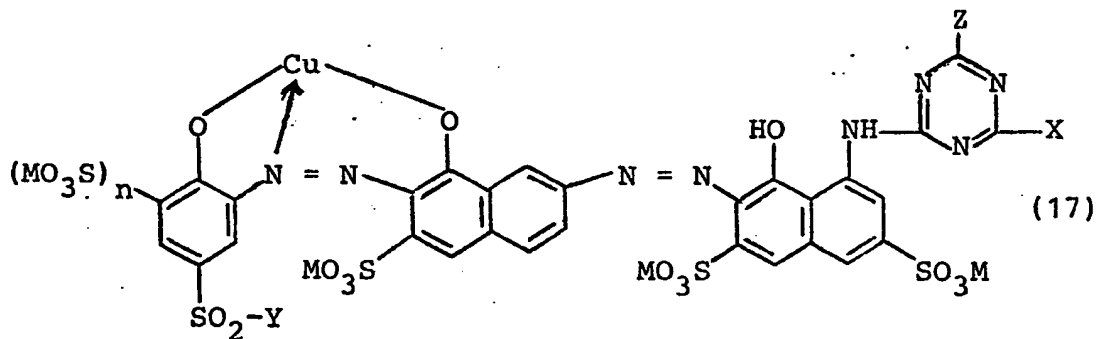
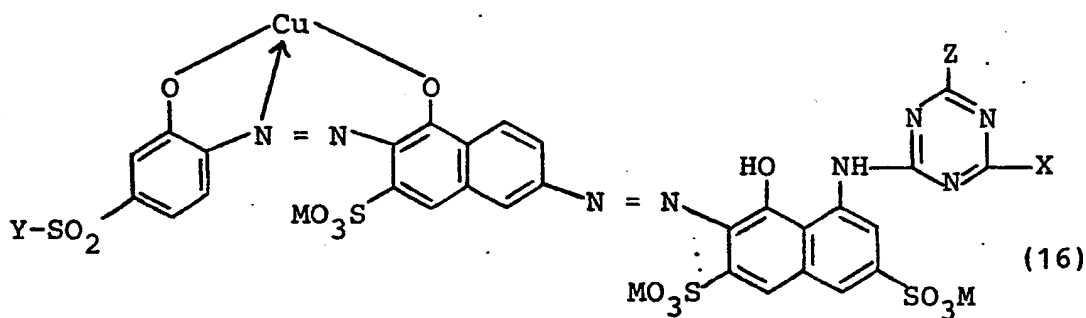
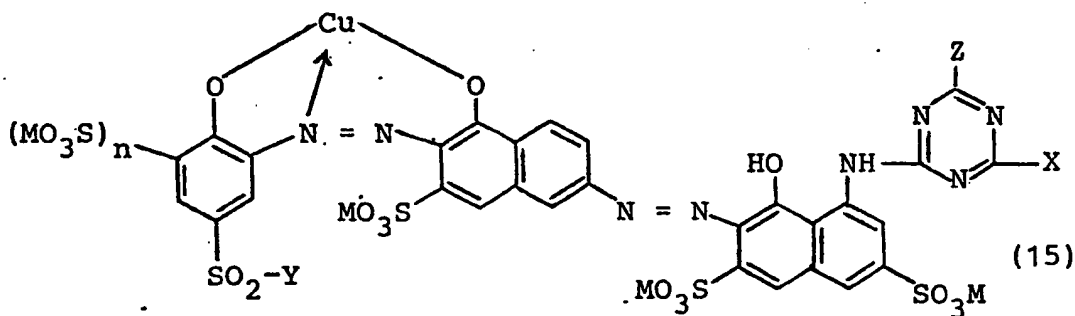
- amino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-diäthylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(N-ß-sulfoäthyl-N-methyl-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-ß-hydroxyäthylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-ß-sulfatoäthylamino-1,3,5-triazin, 5 2,4-Dichlor-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-morpholino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-piperidino-1,3,5-triazin, 2,6-Dichlor-6-piperazino-1,3,5-triazin, 2,6-Dichlor-6-(N,N-di-ß-hydroxyäthyl)-amino-1,3,5-triazin, 2,6-Dichlor-6-phenylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-10 (N-methyl-N-phenyl-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-toluidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-toluidino- oder -m-toluidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-xylidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-chloranilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-chloranilino- oder -m-chloranilino-1,3,5-15 triazin, 2,4-Dichlor-6-o-anisidino- oder -m-anisidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-phenitidino- oder -m-phenetidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-carboxy- oder -m-carboxyanilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-o-methoxy- oder -m-methoxyphenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-20 anisidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-phenetidino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-m- oder -p-(ß-sulfatoäthylsulfonyl)-anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(2',4'- oder -2',5'-di-sulfoanilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-N-sulfomethyl-anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(4'-methyl-2'-sulfo-25 anilino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-carboxy-anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(2'-carboxy-4'- oder -5'-sulfo)-anilino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(4'-sulfonaphthyl-1'-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(3',6'-disulfonaphthyl-1'-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(3',6',8'-trisulfo-30 naphthyl-1'-amino)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-äthoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-propoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-isopropoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(ß-methoxy-äthoxy)-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-(ß-äthoxy-äthoxy)-1,3,5-triazin, 35 2,4-Dichlor-6-phenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-m- oder -p-chlorphenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-p-methoxy-

phenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-m- oder p-sulfo-
phenoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-methylmercapto-1,3,5-
triazin, 2,4-Dichlor-6- β -hydroxyäthylmercapto-1,3,5-tria-
zin, 2,4-Dichlor-6-phenylmercapto-1,3,5-triazin und die
5 entsprechenden 2,4-Dibrom-triazin-Derivate.

Von den erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen
entsprechend der allgemeinen Formel (1) sind diejenigen
bevorzugt, in denen Y die β -Thiosulfatoäthyl- und insbe-
10 sondere die Vinylsulfonyl- oder β -Sulfatoäthylsulfonyl-
Gruppe bedeutet, weiterhin diejenigen, in denen n für die
Zahl 1 steht, ebenso diejenigen, in denen Z für ein Chlor-
atom steht und weiterhin diejenigen, in denen in der end-
ständigen Triazinylamino-naphtholsulfonsäure-Komponente
15 die eine Sulfogruppe meta-ständig zur acylierten Aminogrup-
pe gebunden ist. Weiterhin sind diejenigen bevorzugt, in
denen X eine Gruppe der allgemeinen Formel (2c) ist, in
welcher R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe
von 1 bis 4 C-Atomen steht, die durch eine Hydroxy- oder
20 Sulfogruppe substituiert sein kann, und in welcher R^4 , zu
 R^3 gleich oder von R^3 verschieden, ein Wasserstoffatom oder
eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die durch
eine Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Methoxy- oder Äthoxygruppe
substituiert sein kann, oder den Phenylrest bedeutet, der
25 durch einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Sulfo,
Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor und Carboxy substi-
tuiert sein kann oder durch eine β -Sulfatoäthylsulfonyl-
Gruppe substituiert sein kann, oder den Naphthylrest bedeu-
tet, der durch eine, zwei oder drei Sulfogruppen substitu-
30 iert sein kann, wie beispielsweise die Toluidino-, Xyli-
dino-, Chlorphenylamino-, Methoxy- und Dimethoxy-phenyl-
amino-, die Äthoxyphenylamino-, Sulfophenylamino-, 3-(β -
Sulfatoäthylsulfonyl)-phenylamino-, 4-(β -Sulfatoäthyl-
sulfonyl)-phenylamino, die Disulfophenylamino, die Carboxy-
35 phenylamino-, die 2-Carboxy-5-phenylamino-, 2-Carboxy-4-
sulfophenylamino-, 4-Sulfonaphthyl-(1)-amino-, 3,6-Disulfo-

naphthyl-(1)-amino- und 3,6,8-Trisulfonaphthyl-(1)-amino-Gruppen, sowie der Morpholinorest.

Hervorzuheben von den erfindungsgemäßen Kupferkomplexdisazo-
5 verbindungen sind weiterhin die Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (15), (16), (17) und (18)



In diesen Formeln haben die Formelglieder M, Y, n, Z und X die obengenannten, insbesondere bevorzugten, Bedeutungen.

- Als Einzelverbindungen können insbesondere die in den
- 5 Beispielen 14 und 23 beschriebenen erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen hervorgehoben werden.
- 10 Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den Syntheselösungen kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen, so beispielsweise durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise
- 15 Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise durch Sprühtrocknung, wobei dieser Reaktionslösung eine Puffersubstanz, wie beispielsweise ein Gemisch aus Mono- und Dinatriumphosphat, zugefügt werden kann. Gegebenenfalls können diese Synthese-
- 20 lösungen auch, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz und nach eventuellem Konzentrieren, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.
- 25 Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen besitzen wertvolle Farbstoffeigenschaften, die in Folge ihrer Reste des Vinylsulfontyps und des Halogenotriazinyl-Restes faserreaktive Eigenschaften aufweisen. Die neuen Verbindungen werden bevorzugt zum Färben (im allgemeinen
- 30 Sinne, einschließlich des Bedruckens) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen
- 35 Materialien in Faserform verwendet. Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der Verbindungen

- der allgemeinen Formel (1) zum Färben (im obigen Sinne) dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) als
- 5 Farbmittel eingesetzt wird. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Garnen, Wickelkörpern, Geweben und Gewirken.
- 10 Hydroxygruppenhaltige Materialien sind natürliche, regenerierte oder synthetische hydroxygruppenhaltige Materialien, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder Cellulose-
- 15 regeneratmaterialien und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramie-
- fasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.
- Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise
- 20 synthetische Polyamide, wie Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4, und Polyurethane, insbesondere in Form der Fasern, oder natürliche Polyamide, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide und Leder.
- 25 Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazofarbstoffe lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche Farbstoffe, insbesondere für faserreaktive Farbstoffe, bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren.
- 30
- So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls unter Zugabe von neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, sehr
- 35 gute Farbausbeuten sowie einen ausgezeichneten Farbaufbau. Man färbt bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 120°C unter Druck, gege-

- benenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln, im wäßrigen Bad. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den
- 5 Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen des Farbstoffes beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.
- 10 Nach dem Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu 60°C, durch Dämpfen oder durch Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.
- 15 Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen
- 20 bei 100 - 103°C, - oder zweiphasig - beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe, anschließender Fixierung entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen
- 25 Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des behandelten Materials, - durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen
- 30 nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erhaltenen Fixiergrade sehr hoch.

- Neben dem üblichen Wasserdampf von 100 - 103°C kann auch
- 35 überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden. Bei der Fixierung mittels Trocken-

hitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet
man Heißluft von 120 - 200°C. Die säurebindenden und die
Fixierung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf den Cellu-
losefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasser-
lösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls
5 Erdalkalimetalle von anorganischen und organischen Säuren
oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Ins-
besondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetall-
salze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder
10 organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbin-
dungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen
gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispiels-
weise Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat,
Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natrium-
15 dihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtri-
chloracetat, Wasserglas und Trinatriumphosphat.

Durch die Behandlung der erfindungsgemäßen Verbindungen
mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärme-
20 einwirkung, werden diese chemisch an die Cellulosefaser
gebunden. Insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach
der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von
nicht fixierten Anteilen ausgezeichnete Naßecktheiten.

25 Für das coloristische Verhalten der erfindungsgemäßen Ver-
bindungen ist besonders hervorzuheben, daß sie sich durch
gute Stabilität in Druckpasten und Klotzflotten, auch in
Anwesenheit von Alkali, durch ein sehr gutes Ziehvermögen
aus langer Flotte, durch guten Farbaufbau nach üblichen
30 Färbe- und Druckverfahren, durch eine gleiche Farbtiefe
beim Färben von Baumwolle und Regeneratcellulosefasern,
durch egales Warenbild der mit ihnen hergestellten Färbun-
gen und Drucke und ebenfalls durch einen gleichmäßigen Aus-
fall der Färbungen aus langer Flotte bei Zugabe verschiede-
35 ner Mengen an Elektrolyten auszeichnen. Nicht fixierte
Farbstoffanteile lassen sich leicht auswaschen.

Die Färbungen auf Polyurethanfasern und Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder

5 Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erzielen. Zwecks Erreichung einer guten Egalität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Amino-

10 benzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure und/oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Äthylenoxyd. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das zuerst schwach alkalisch eingestellte Bad

15 eingebracht, einige Zeit darin bewegt, das Färbebad auf einen schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren pH-Wert eingestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 100°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Temperaturen bis 120°C unter Druck

20 ausgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen zeichnen sich durch einen hohen Fixiergrad bei dem Färben und Bedrucken von Fasermaterialien aus. Dies ist in der

25 Praxis aus wirtschaftlichen, energetischen und ökologischen Gründen von großem Nutzen, da die bessere Ausnutzung des angebotenen Farbstoffes gleichbedeutend ist mit einer energiesparenden, leichteren Auswaschbarkeit des verringerten, nicht fixierten Farbstoffanteiles und geringerer Abwasser-

30 belastung.

Die mit den Kupferkomplex-Disazoverbindungen der Formel (1) hergestellten Färbungen und Drucke zeichnen sich durch klare Nuancen aus. Insbesondere die Färbungen und Drucke auf

35 Cellulosefasermaterialien besitzen, wie bereits erwähnt, eine hohe Farbstärke, darüber hinaus eine gute bis sehr

gute Lichtechtheit und sehr gute Naßechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser- und Schweißechtheiten, desweiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit.

5

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt

10 und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

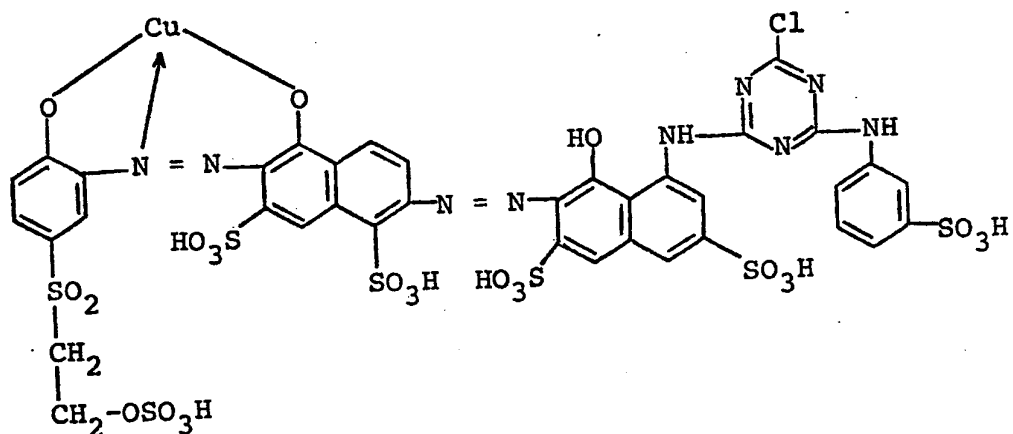
5 a) 14,9 Teile 4-8-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol werden
in einem Gemisch aus 50 Teilen Wasser und 25 Teilen Eis
suspendiert und durch Zugabe von 3,3 Teilen Natriumcarbo-
nat gelöst; 10,3 Volumenteile einer wäßrigen 5n-Natrium-
10 nitritlösung werden zugegeben, und das Ganze wird auf
ein Gemisch von 13 Volumenteilen einer 31%igen wäßrigen
Salzsäure und 100 Teilen Eis unter Rühren laufen lassen,
wobei die Temperatur bei 0 bis 5°C gehalten wird. Es
15 wird 30 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt;
danach wird der pH mit Natriumbicarbonat auf einen Wert
von 5,8 bis 6,2 gestellt. 16 Teile 6-Amino-1-naphthol-
3,5-disulfonsäure werden unter Rühren eingetragen, der
pH wird auf einen Wert von 6,8 eingestellt und die Kupp-
20 lungsreaktion bei einer Temperatur zwischen 45 und 50°C
und unter Konstanthaltung des angegebenen pH-Wertes unter
Rühren während einiger Stunden weiter und zu Ende geführt.
Sodann werden 11,5 Volumenteile einer wäßrigen 5n-Natrium-
nitritlösung hinzugegeben und das Gemisch wird in ein
25 Gemisch aus 15 Volumenteilen einer 31 %igen wäßrigen
Salzsäure und 300 Teilen Eis eingerührt. Man rührt noch
60 Minuten bei 0 bis 5°C weiter, zerstört, wie üblich,
einen Überschuß an salpetriger Säure mit Amidosulfon-
säure und stellt mit Natriumbicarbonat einen pH-Wert von
6 ein.

30 b) Getrennt hiervon wird folgende Reaktionslösung herge-
stellt: 16 Teile 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
werden unter Rühren in 150 Teilen Wasser von etwa 10°C
suspendiert. 9,7 Teile 2,4,6-Trichlor-s-triazin werden
bei einer Temperatur zwischen 10 und 14°C eingerührt, und
35 der Ansatz zwei Stunden bei einem pH-Wert zwischen 2 bis
2,5 (der durch Natriumbicarbonat gehalten wird) weiter-
gerührt, anschließend geklärt und in eine Lösung von
8,65 Teilen Anilin-3-sulfonsäure in 75 Teilen Wasser und

25 Volumenteilen einer wäßrigen 2n-Natronlauge eingegossen. Man rührt diesen Ansatz bei einer Temperatur zwischen 55 und 60°C sechs Stunden bei einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5 weiter.

5

- c) Die unter a) hergestellte Diazoniumsalzlösung der Aminoazoverbindung und die unter b) hergestellte Lösung des zweifachen Kondensationsproduktes werden bei einer Temperatur von etwa 10°C vereinigt und bei 8 bis 10°C und einem pH-Wert von 5,5 noch mehrere Stunden bis zur Beendigung der Kupplungsreaktion weitergerührt. Sodann gibt man 12,5 Teile kristallisiertes Kupfersulfat und 8,5 Teile kristallisiertes Natriumacetat hinzu, rührt bei 55 bis 60°C 90 Minuten bei einem pH-Wert zwischen 4,7 und 5,0. Man klärt diese Lösung der Disazoverbindung mittels 5 Teilen Kieselgur und Filtration und fällt die erfindungsgemäße Disazoverbindung durch Zugabe von etwa 380 Teilen Kaliumchlorid aus. Nach Abfiltration, Trocknen und Vermahlen erhält man ein blauschwarzes Pulver, das das Alkalimetallsalz, vorwiegend Kaliumsalz, der Kupferkomplex-Disazoverbindung der Formel



- enthält. Diese zeigt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färbt die in der Beschreibung genannten Materialien, wie beispielsweise Baumwolle, nach den in der Technik üblichen Anwendungsmethoden, insbesondere

25

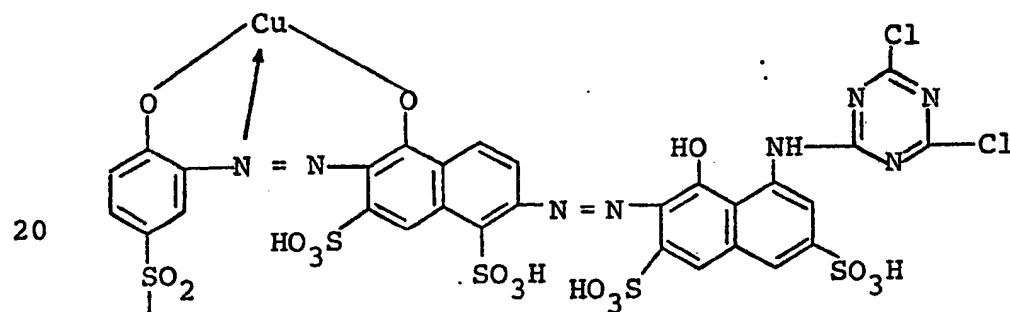
nach den für faserreaktive*) Applikations- und Fixierverfahren in der Färberei und im Druck, in farbstarken, dunkelblauen Nuancen mit sehr guten Echtheiten, von denen insbesondere die Licht-, Wasch-, Wasser- und Schweiß-
 5 echtheiten sowie die Chlorbadewasserechtheit hervorgehoben werden können.

*) Farbstoffe üblichen

10 Beispiel 2

Man verfährt zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindung gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 1, ersetzt jedoch die im Beispiel 1b beschriebene Lösung durch die Lösung des primären Kondensationsproduktes
 15 von 2,4,6-Trichlor-s-triazin und 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in äquivalenter Menge.

Man erhält das entsprechende Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



Wasser-, Wasch- und Schweißechtheiten hervorgehoben werden können, liefert..

Beispiele 3 bis 66

- 5 Die in den nachfolgenden Tabellenbeispielen durch ihre Ausgangskomponenten (einem Aminophenol entsprechend der allgemeinen Formel (10) als Diazokomponente, einer Aminonaphthol-sulfonsäure entsprechend der allgemeinen Formel (14) als kupplungsfähige und diazotierbare Mittelkomponente und
- 10 einer 1-(Halogentriazinylamino)-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure entsprechend der allgemeinen Formel (4) als endständige Kupplungskomponente) charakterisierten erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen lassen sich ebenfalls in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise
- 15 gemäß der im Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise durch Umsetzung dieser Ausgangsverbindungen und anschließende Kupferung mit einer kupferabgebenden Verbindung, herstellen. Diese erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindungen besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigen-
- 20 schaften und liefern Färbungen und Drucke auf den in der Beschreibung genannten Fasermaterialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden, mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften und Echtheiten in
- 25 der in dem jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Nuance auf beispielsweise Baumwolle.
- Diese Ausgangsverbindungen sind in Form der freien Säure genannt; sie können als solche, ebenso auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder
- 30 Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Bsp.	Aminophenol entspr. Formel (10)	Aminonaphtholsulfonsäure entspr. Formel (14)	Halogentriazinylamino- naphthol entspr. Formel (4)	Nuance auf Baumwolle
3	4-β-Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	6-Amino-1-naphthol-3- sulfonsäure	1-(4',6'-Dichlor-s-triazin- 2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8- naphthol	dunkelblau
4	5-β-Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	dito	dunkelblau
5	4-β-Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
6	4-Vinylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
7	5-Vinylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
8	4-Vinylsulfonyl-2- amino-phenol-6- sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
9	4-β-Thiosulfato- äthylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
10	5-β-Thiosulfato- äthylsulfonyl-2- amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
11	4-β-Thiosulfato- äthylsulfonyl-2- amino-phenol-6- sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
12	4-β-Sulfatoäthyl- sulfonyl-2-amino- phenol	dito	1-[4'-Chlor-6'-(3"-sulfo- phenylamino)-s-triazin-2'-yl]-7- amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau

36.

25

3202120

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
13	5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-[4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenylamino)-s-triazin-2'-yl]-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
14	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
15	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-amino-s-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
16	5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
17	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
18	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-[4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-äthylsulfonyl-phenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	marineblau
19	5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	marineblau
20	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	marineblau
21	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-[4'-Chlor-6'-(4"-sulfo-äthylsulfonyl-phenylamino)-s-triazin-2'-yl]-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	marineblau
22	5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	marineblau

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
23	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-(4'-Chlor-6'-(4"-β-sulfato-äthylsulfonyl-phenylamino)-s-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	marineblau
24	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-(N-methyl-N-phenyl-amino)-s-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
25	5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
26	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
27	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-(4"-sulfophenyl-amino)-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
28	5-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
29	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
30	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-äthylamino-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
31	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
32	4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-(N-methyl-N-β-sulfatoäthyl-amino)-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
33	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-(4'-Chlor-6'-(N-methyl-N-β-sulfatoäthyl-amino)-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
34	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
35	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4'-Chlor-6'-(β-sulfatoäthyl-amino)-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
36	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
37	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
38	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	1-(4',6'-Dibrom-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	blau
39	dito	dito	1-(4'-Brom-6'-(N-methyl-N-β-sulfatoäthyl-amino)-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
40	dito	dito	1-(4'-Chlor-6'-(β-sulfatoäthylamino)-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
41	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
42	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
43	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-/(4'-Chlor-6'-(3"-methyl-phenyl-amino)-triazin-2'-yl)-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
44	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
45	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
46	dito	7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	dito	rotstichig blau
47	dito	dito	1-/(4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenyl-amino)-triazin-2'-yl)-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	rotstichig blau
48	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	rotstichig blau
49	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	rotstichig blau
50	dito	7-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonsäure	dito	blau
51	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	blau
52	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	blau
53	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3,5-disulfonsäure	dito	dunkelblau

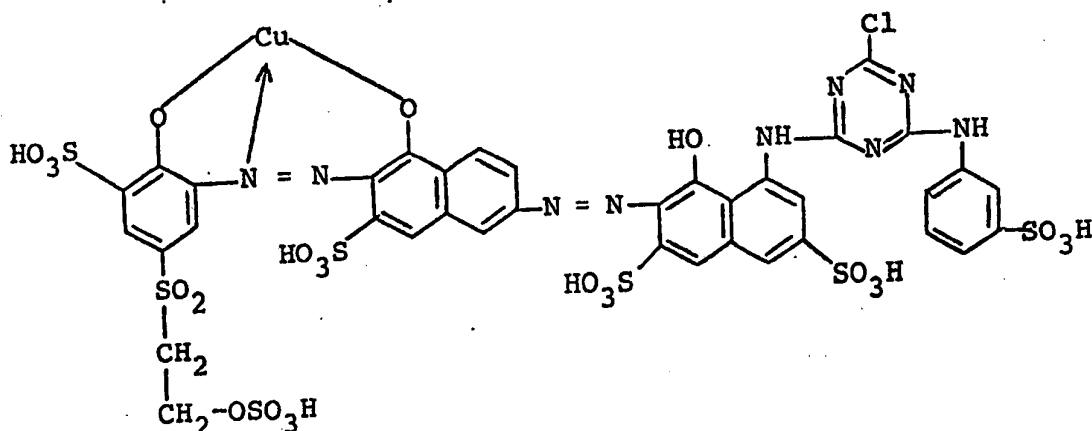
3202120

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
54	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	6-Amino-1-naphthol-3,5-disulfonsäure	1-/(4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenyl-amino)-triazin-2'-yl)-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
55	dito	dito	1-/(4'-Chlor-6'-(N-methyl-N-phenyl-amino)-triazin-2'-yl)-7-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
56	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
57	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
58	dito	dito	1-(4'-Chlor-6'-amino-triazin-2'-yl)-amino-3,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
59	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
60	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau
61	dito	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-/(4'-Chlor-6'-(3"-sulfo-phenyl-amino)-triazin-2'-yl)-7-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
62	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
63	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau

Bsp.	Aminophenol (10)	Aminonaphthol (14)	Triazinylaminonaphthol (4)	Nuance
64	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	1-(4'-Chlor-6'-amino-triazin-2'-yl)-amino-4,6-disulfo-8-naphthol	dunkelblau
65	5-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol	dito	dito	dunkelblau
66	4-β-Sulfatoäthyl-sulfonyl-2-amino-phenol-6-sulfonsäure	dito	dito	dunkelblau

Beispiel 67

- 5 a) Ein Gemisch aus einer Lösung von 68,9 Teilen der Kupferkomplexverbindung der 1-Hydroxy-6-amino-2-[⁻(2'-hydroxy-5'- β -sulfatoäthylsulfonyl-phenyl)-azo-7-naphthalin-3,3'-disulfonsäure*) und 22 Volumenteilen einer wäßrigen 5n-Natriumnitritlösung mit einer Temperatur von 5 bis 10°C wird unter Rühren in ein Gemisch aus 30 Volumenteilen einer 31 %igen Salzsäure und 500 Teilen Eis einlaufen lassen; hierbei wird die Temperatur bei 5 bis 10°C gehalten. Es wird noch 60 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt und anschließend überschüssige salpetrige Säure, wie üblich, mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Mittels Natriumbicarbonat wird ein pH-Wert von 5,9 bis 6,1 eingestellt.
- 15 *) in 350 Teilen Wasser
- b) Getrennt hiervon wird die im Beispiel 1 b) beschriebene Lösung des sekundären Kondensationsproduktes aus 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, Cyanurchlorid und Anilin-3-sulfonsäure in einem doppelten Ansatz hergestellt.
- 20
- c) Die hier unter a) hergestellte Lösung des Diazoniumsalzes der Kupferkomplex-Azoverbindung und die unter b) hergestellte Lösung des sekundären Kondensationsproduktes werden bei einer Temperatur von etwa 10°C vereinigt. Man rührt das Reaktionsgemisch bei einem pH von 5,8 bis 6,3 und einer Temperatur zwischen 8 und 10°C noch mehrere Stunden bis zur Beendigung der Kupplungsreaktion weiter. Sodann setzt man 10 Teile Kieselgur hinzu, filtriert die Lösung bei 55 bis 60°C und fällen aus dem Filtrat die erfindungsgemäße Verbindung mittels Kaliumchlorid aus, filtriert sie ab, trocknet sie und mahlt sie. Es wird ein schwarzes Pulver erhalten, das neben Elektrolytsalzen das Alkalimetallsalz, vorwiegend Kaliumsalz, der Verbindung der Formel
- 25
- 30
- 35

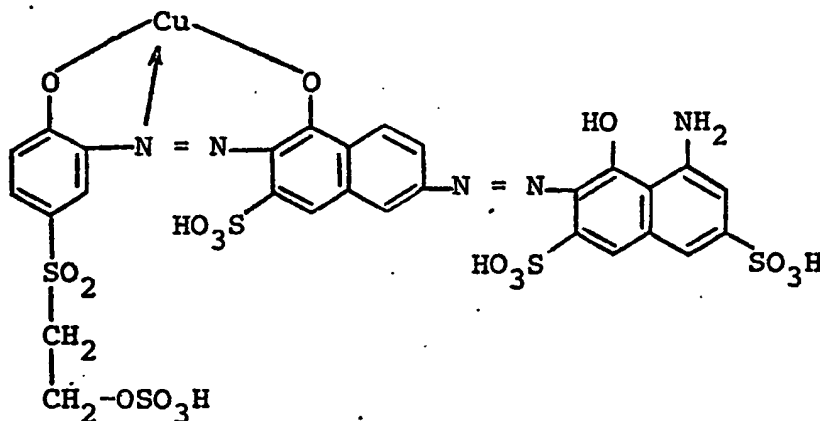


enthält. Sie zeigt sehr gute Farbstoffeigenschaften und liefert nach den in der Technik für - insbesondere faser-reaktive - Farbstoffe üblichen Anwendungs- und Fixiermethoden auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten, von denen insbesondere die Licht-, Wasch-, Wasser-, Schweiß-, Reib-, Bügel- und Lösungsmittlechtheiten hervorgehoben werden können.

Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der im Beispiel 14 beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindung identisch.-Die als Ausgangsverbindung dienende, anfangs unter a) erwähnte Kupferkomplex-Monoazoverbindung kann nach der in der deutschen Patentschrift 2 049 664 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt werden.

Beispiel 68

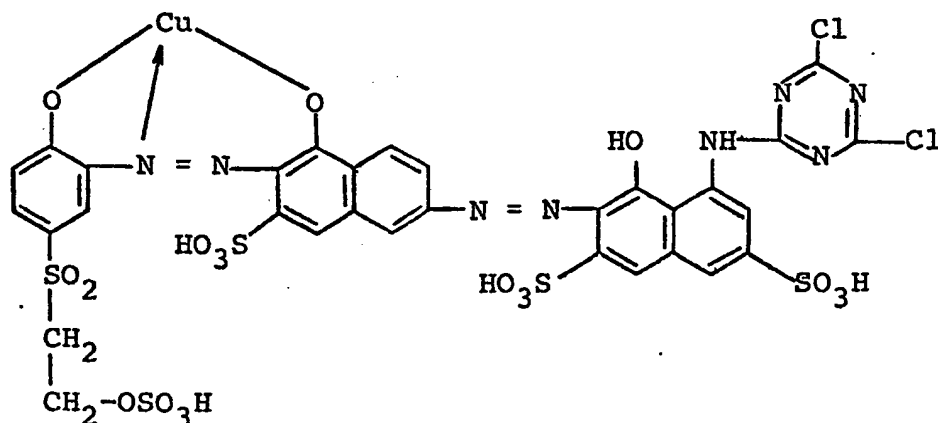
a) 93,8 Teile der Kupferkomplex-Disazoverbindung der Formel



(die analog dem Beispiel 1 der deutschen Auslegeschrift 1 644 155 hergestellt werden kann, wobei man anstelle der 39,7 Teile 1-Acetyl-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure 31,9 Teile 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure einsetzt), in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes, werden in 1000 Teilen Wasser bei 50°C gelöst. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 3,0 bis 3,5 eingestellt und sodann auf 5 bis 10°C abgekühlt. Man gibt eine Lösung von 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton unter Konstanthaltung des pH-Wertes mittels Natriumbicarbonat langsam hinzu.

b) Nach beendeter Kondensationsreaktion wird die Lösung mit Dinatriumhydrogenphosphat auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt und sprühgetrocknet.

Man erhält ein schwarzes Pulver, das neben Elektrolytsalzen das Alkalimetallsalz, wie Natriumsalz, der Verbindung der Formel



enthält. Diese besitzt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefert auf den in der Beschreibung genannten Fasermaterialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, nach den in der Technik für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- und Druckverfahren farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke, die sehr gute Echtheiten, wie insbesondere Licht-, Wasch-, Wasser-, Lösungsmittel-, Reib- und Bügelechteiten, besitzen.

10

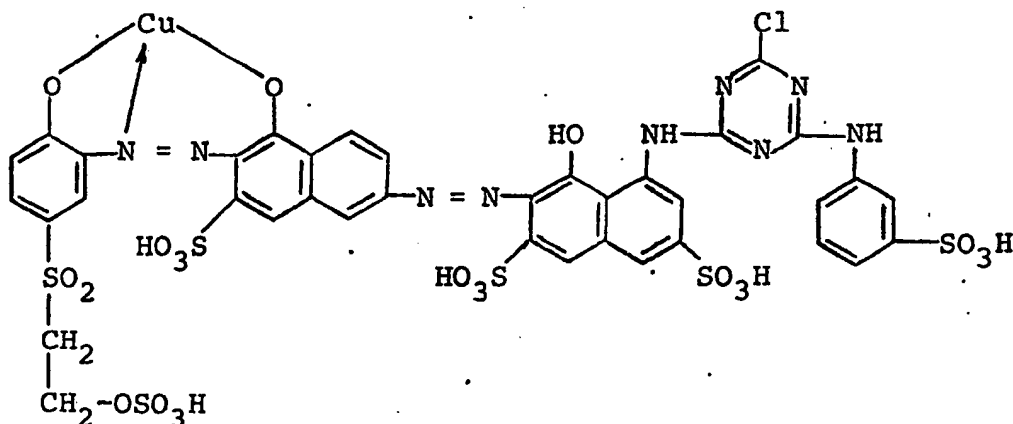
Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiels 3 identisch.

15

Beispiel 69

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindung verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 68 a) und gibt nach beendeter Kondensationsreaktion 17,3 Teile Anilin-3-sulfonsäure hinzu und führt die zweite Kondensationsreaktion bei einer Temperatur von 50°C und einem pH-Wert von 5,5 bis 6,0 einige Stunden fort. Anschließend wird die erfindungsgemäße Verbindung durch Sprühtrocknung isoliert.

25 Man erhält ein schwarzes Pulver, das neben Elektrolytsalzen das Alkalimetallsalz, wie Natriumsalz, der Verbindung der Formel

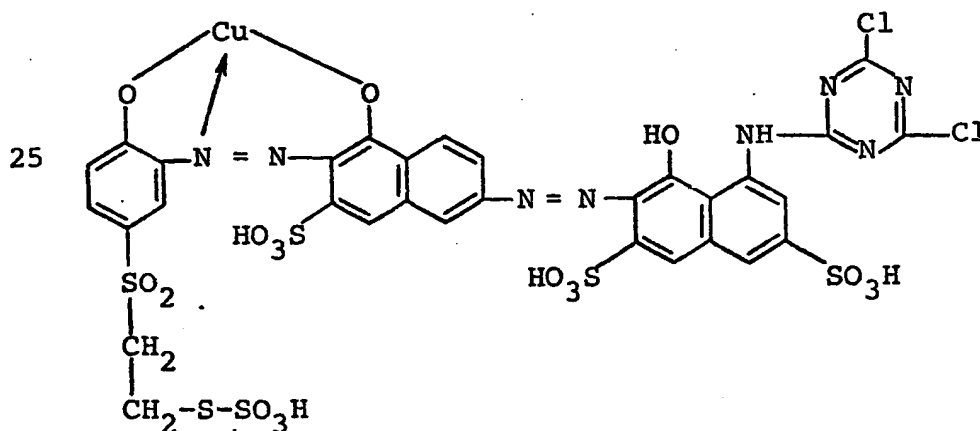


enthält. Diese erfindungsgemäße Verbindung zeigt ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefert auf den in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, nach den in der Technik
 5 für faserreaktive Farbstoffe üblichen Druck- und Färbeverfahren farbstarke dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten Echtheiten, wie insbesondere einer sehr guten Licht-, Wasch-, Wasser-, Lösungsmittel- und Reibechtheit.

10 Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispiels 12 identisch.

Beispiel 70

15 Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex-Disazoverbindung verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispiels 68, setzt jedoch anstelle der dort verwendeten Kupferkomplex-Disazoverbindung mit der β -Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe als Ausgangsverbindung 95,4 Teile der entsprechenden β -Thiosulfatoäthyl-Verbindung ein, die gemäß der im
 20 Beispiel 8 der deutschen Offenlegungsschrift 1 544 541 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt werden kann. Man erhält das Alkalimetallsalz, wie Natriumsalz, der Verbindung der Formel



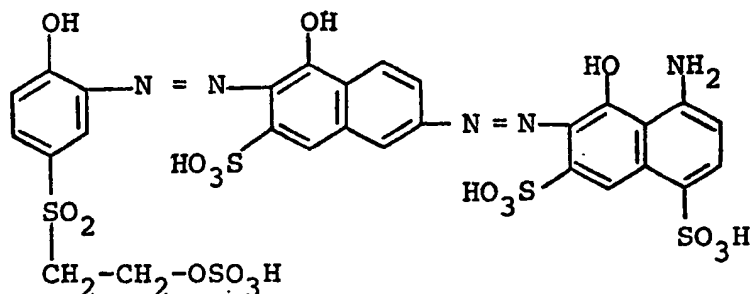
die ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften besitzt und nach den in der Technik üblichen Färb-

weisen farbstärke, dunkelblaue Färbungen und Drucke mit den für den Farbstoff des Beispieles 68 angegebenen guten Echtheiten liefert.

Diese erfindungsgemäße Thiosulfatoäthylsulfonyl-Verbindung
5 ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispieles 9 identisch.

Beispiel 71

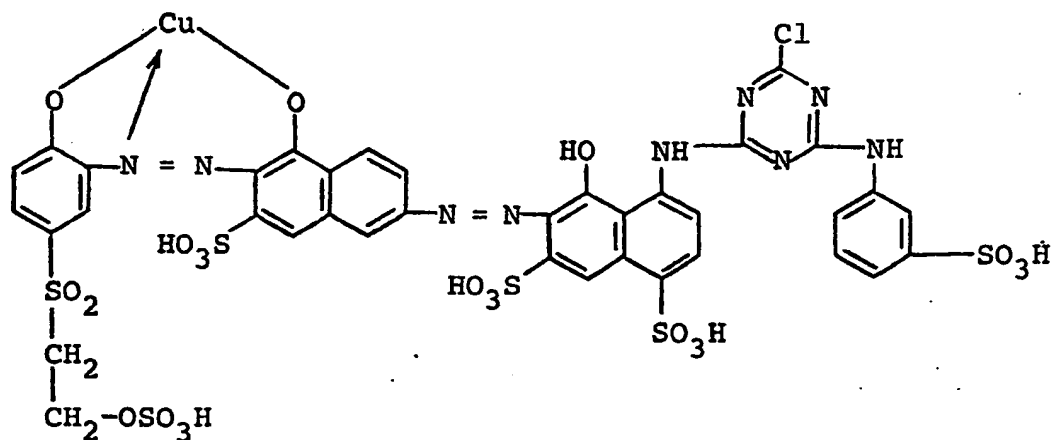
Eine Lösung von 87,7 Teilen der metallfreien Disazoverbin-
10 dung der Formel



(die analog der Verfahrenweise des Beispieles 1a)-c) der deutschen Offenlegungsschrift 1 544 541 hergestellt werden kann, wobei man anstelle der 50 Teile 1-Amino-8-naphthol-
15 2,4-disulfonsäure 50 Teile 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure einsetzt) in 900 Teilen Wasser wird bei einem pH-Wert von 6 bis 6,5 und bei einer Temperatur zwischen 50 und 55°C mit dem primären Kondensationsprodukt aus 18,4 Teilen Cyanurchlorid und 17,3 Teilen Anilin-3-sulfonsäure versetzt.

20

Die Reaktion wird bei dem angegebenen pH-Wert und der angegebenen Temperatur bis zum Abschluß der Kondensation weitergeführt. Danach werden 25 Teile kristallisiertes Kupfersulfat und 20 Teile kristallisiertes Natriumacetat zugegeben
25 und der pH-Wert noch eine Stunde bei 5,5 bis 6,5 gehalten. Die erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung wird sodann mittels Natriumchlorid ausgesalzen. Sie besitzt, in Form der freien Säure geschrieben, die Formel



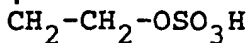
und liefert wegen ihrer sehr guten faserreaktiven Farbstoff-
eigenschaften auf den in der Beschreibung genannten Faser-
materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien,
5 nach den in der Technik üblichen Anwendungsmethoden farb-
starke, dunkelblaue Färbungen und Drucke mit sehr guten
Echtheitseigenschaften.

Sie ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispie-
10 les 63 identisch.

Beispiel 72

80,2 Teile einer Monoazoverbindung, die durch alkalische
Kupplung von diazotierter 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure
15 mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure erhalten wird,
wird als Trinatriumsalz in 900 Teilen Wasser bei 50 bis
60°C gelöst. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 5,5 bis
6,0 eingestellt. Man gibt das primäre Kondensationsprodukt
aus 18,4 Teilen Cyanurchlorid und 17,3 Teilen Anilin-3-sul-
20 fonsäure hinzu und setzt die Reaktion zum sekundären Kon-
densationsprodukt bei diesem pH-Wert (unter Zugabe von
Natriumbicarbonat) und bei dieser Temperatur fort. Nach
Beendigung der Reaktion gibt man zu diesem Ansatz Eis, bis
eine Temperatur von 15 bis 20°C erhalten wird. Sodann setzt
25 man eine auf übliche Weise aus 29,7 Teilen 5-ß-Sulfatoäthyl-
sulfonyl-2-amino-phenol durch Diazotierung in saurer
Lösung und anschließende Neutralisation erhaltene Diazonium-

10 Natriumsalz der Verbindung der Formel



15 Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten liefert.

Diese erfindungsgemäße Kupferkomplex-Disazoverbindung ist mit der erfindungsgemäßen Verbindung des Beispieles 13 identisch.